

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-291920

(43)Date of publication of application : 29.11.1988

(51)Int.Cl.

C08G 65/48

(21)Application number : 62-126797

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.1987

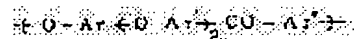
(72)Inventor : SUGIMOTO HIROAKI

(54) PRODUCTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER KETONE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound having excellent characteristics with advantageous separation, recovery, etc., by bringing a polyaryl ether ketone into contact with a specific gas, such as sulfur trioxide, and carrying out sulfonation without causing excess sulfonation or reduction of molecular weight.

CONSTITUTION: A polyaryl ether ketone, expressed by the formula (p is 0 or 1; Ar, Ar' and Ar'' are bifunctional aromatic group) and having preferably 0.8W2.5 reduced viscosity (measured by using a 98% sulfuric acid solution in 0.1g/dl concentration) is brought into contact with a gaseous or misty compound selected from sulfur trioxide, chlorosulfonic acid or fluorosulfonic acid to afford the aimed compound. Furthermore, the gas or mist of the compound used for the above-mentioned sulfonation is obtained by blowing an inert gas, such as air or nitrogen into a melt, solution prepared by dissolving the compound in carbon tetrachloride, hexachloroethane, etc., or fuming sulfuric acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 G 65/48

識別記号

NQU

庁内整理番号

7602-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 スルホン化ポリアリールエーテルケトンの製造方法

⑯ 特 願 昭62-126797

⑰ 出 願 昭62(1987)5月22日

⑱ 発 明 者 杉 本 宏 明 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内

⑲ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

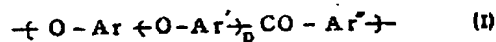
明 細 書

1. 発明の名称

スルホン化ポリアリールエーテルケトンの製造方法

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされる繰返し構造単位を含む



(式中、pは0または1、Ar、Ar'およびAr''は2価の芳香族基)

ポリアリールエーテルケトンを経体状または液体状の三酸化硫黄、クロルスルホン酸およびフロロスルホン酸からなる群から選ばれた化合物と接触させることを特徴とするスルホン化ポリアリールエーテルケトンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はスルホン化ポリアリールエーテルケトンの製造方法に関する。

(従来の技術)

ポリアリールエーテルケトンは熔融成形によって加工することができ、熱安定性・耐薬品性・電気的性質・機械的性質・耐放射線性等に優れた樹脂である。これらの特徴を生かしつつ、このポリマーに官能基を導入して更に多くの用途に用いようとする試みの一つとして、特開昭55-88296号公報や特開昭57-25828号公報にはポリアリールエーテルケトンの芳香族核を濃硫酸中でスルホン化してなるスルホン化ポリアリールエーテルケトンについて開示されている。

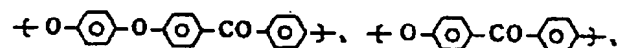
(発明が解決しようとする問題点)

しかし、ポリアリールエーテルケトンを濃硫酸中でスルホン化する方法は、以下のような多くの問題点を持っている。すなわち、スルホン化反応の進行と共に反応系が発熱してポリアリールエーテルケトンの芳香族核の殆んどがスルホン化される確率が高く、また、スルホン化と同時に起こる硫酸による加水分解によってポリ

マーの分子量が低下するので、ポリアリールエーテルケトンが本来もっている特徴の多くが失われてしまう。更に、スルホン化反応混合物から目的物であるスルホン化ポリアリールエーテルケトン进行分画・回収するために大量の中和用アルカリを必要とし、また、洗浄や乾燥など多くの後処理工程と時間を必要とする。更にまた、濃硫酸との接触時間が概して長いので、スルホン化の程度を制御するのが困難である。また、スルホン化の程度が高いスルホン化ポリアリールエーテルケトンは水によって膨潤し易いので、このような生成物を水系から回収するのは極めて困難である。

本発明の目的は、ポリアリールエーテルケトンの特徴を失わせてしまうほどの過度のスルホン化やポリマーの分子量低下を起こさず、反応混合物からのスルホン化ポリアリールエーテルケトンの分画・回収等が容易で、スルホン化の程度を制御し易く、且つ、優れた特性を持つ溶解成形することのできるスルホン化ポリアリー

上記一般式(1)の具体例として



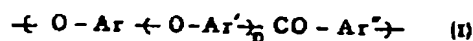
$\text{-(O-}\bigcirc\text{-}\bigcirc\text{-O-}\bigcirc\text{-CO-}\bigcirc\text{)-}_p$ 等を挙げることができる。これらの繰返し構造単位を含むポリアリールエーテルケトンの還元粘度(後述)は0.8~2.5が好ましい。0.8未満の場合は強度等の機械的特性が十分でなく、又、スルホン化反応時に分子量が低下することがある。2.5を超える場合は溶解成形性が十分でない。一般式(1)中のAr、Ar'及びAr''は2価の芳香族基であり、これらが脂肪族基や脂環族基であるポリマーは耐熱性が不十分であるから好ましくない。スルホン化されるポリアリールエーテルケトンの形態は制限されず、粉末、粒状物、成形品等を挙げることができる。粉末や粒状物の場合、粒径を適宜することによってもスルホン化の程度を制御することができる。成形品の場合、繊維状・フィルム状・各種形状物の表面とその近傍をスルホン化することができる。

ルエーテルケトンの製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者はポリアリールエーテルケトンのスルホン化について研究を続けてきた。その結果、特定の化合物でスルホン化することによって極めて好都合にスルホン化ポリアリールエーテルケトンが得られることを知見し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表わされる繰返し構造単位を含む



(式中、pは0または1、Ar、Ar'およびAr''は2価の芳香族基)

ポリアリールエーテルケトンを気体状または膠状の三酸化硫黄、クロルスルホン酸およびフロロスルホン酸からなる群から選ばれた化合物と接触させることを特徴とするスルホン化ポリアリールエーテルケトンの製造方法である。

スルホン化のために使用される気体状または膠状の化合物は三酸化硫黄、クロルスルホン酸またはフロロスルホン酸の融液または溶液に不活性気体を吹き込むことによって都合良く得られる。例えば、発煙硫酸に空気、窒素などの気体を吹き込んだり、三酸化硫黄、クロルスルホン酸およびフロロスルホン酸からなる群から選ばれた化合物を四塩化炭素、四氯化炭素、ヘキサクロロエタン等の不活性溶媒に溶解した溶液に空気、窒素などの気体を吹き込めばよい。吹き込む気体は水分を含まないものが好ましい。

ポリアリールエーテルケトンと気体状または膠状の化合物を含む気体の流れ(以後、気体流という)との最も好ましい接触方法は両者を逆流で接触させる方法であり、流動床型や試料落下型等を挙げることができる。粉末や粒状物のポリアリールエーテルケトンの場合、これらを攪拌しながら気体流と接触させたり、これらを気体流によって吹き上げたり混合するのが効果的である。繊維状のポリアリールエーテルケト

ンの場合は、繊維を気体流の中、または、気体状もしくは霧状の化合物の存在する雰囲気の中に置いたり連続的もしくは断続的に走行させてもよい。また、フィルム状、シート状、繊維織物などのポリアリールエーテルケトンの場合、用途に応じて片面だけをスルホン化したり、面ごとにスルホン化の程度を変えることもできる。

スルホン化されたポリアリールエーテルケトンはそのまま用いることもできるが、一般には水洗・乾燥して用いる。なお、置換されたスルホン酸基をアルカリ、アミン等によって塩、スルホンアミド等に変えることができる。

(発明の効果)

本発明によれば、ポリアリールエーテルケトンを気体状または霧状の特定の化合物と接触させることによって、ポリアリールエーテルケトンの特徴を失わせてしまうほどの温度のスルホン化やポリマーの分子量低下を起こ

さず、反応混合物からのスルホン化ポリアリールエーテルケトンの分離・回収等が容易で、スルホン化の程度を制御し易く、且つ、優れた特性を持つ溶融成形することのできるスルホン化ポリアリールエーテルケトンを製造することができる。

後述する比較例で示すように、濃硫酸でスルホン化する方法は分子量低下、温度のスルホン化、分離・回収等の困難さ、不十分な特性等の問題点を有しており、不満足な方法である。

これに対して、本発明の実施例では前述した顕著な効果が通せられている。

本発明で得られたスルホン化ポリアリールエーテルケトンは単独で、又は、他のポリマーやガラス繊維・炭素繊維・タルク・マイカ・シリカ等の充填剤との組成物として、イオン交換樹脂、膜外呼吸膜、逆浸透膜、生体高分子材料、原子炉用材料、繊維強化複合材料等の各種用途に用いることができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の物性値等は次のようにして求めた。

還元粘度：ポリマーの還元粘度 η_{sp}/C (dl/g) は、ポリマー濃度 0.1 g/dl の 98% 硫酸溶液について 25℃ で測定した。

スルホン化率：ポリマーのスルホン化の程度であるスルホン化率は、スルホン化されたポリマーの元素分析値から求めた S/C 比に基づいて算出した繰返し構造単位あたりの $-SO_3H$ 基の数として示した。

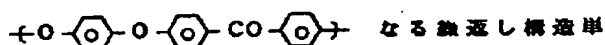
ガラス転移温度：ポリマーのガラス転移温度 T_g は、理化学電機製の示差熱天秤 (TG/DTA) Thermoflex[®] を用いて試料量 15~20mg、昇温速度 10℃/分の条件で測定した。

重量減少率：ポリマーの重量減少率は、理化学電機製の示差熱天秤 (TG/DTA) Thermoflex[®] を用いて試料量 15~20mg を昇温速度 10℃/分で 50℃ から 400℃ まで昇温させた時

の重量の減少率をもとの試料量に対する割合換で表わした。

実施例 1~8、比較例 1

平均直径 250 μm の粒子からなる粉体であって η_{sp}/C が 1.86、 T_g が 144℃ であり式



位を有するポリアリールエーテルケトン (ICI 社製 Victrex[®] PEEK 450P) 18.0g を、直径 8mm の G1 のガラス呼吸器の上に置いた。ガス導入口とガス放出口とを備えたガス発生器に 50% 発煙硫酸 200ml を入れ、室温下でこの発煙硫酸中に乾燥窒素ガスを約 1.00ml/分の速度で導入し、発生する三酸化硫黄と窒素ガスとからなる混合ガスをガス放出口から前記のガラス呼吸器の筒部に導き、27℃ でポリアリールエーテルケトンと 0 分間 (比較例 1)、8 分間 (実施例 1)、30 分間 (同 2) 及び 1 時間 (同 8) それぞれ接触させた。接触処理されたポリアリールエーテルケトンを十分に水洗した

あと乾燥し、スルホン化ポリアリールエーテルケトンを得た。本発明による処理を施したもの（実施例1～8）では未処理品に比べて元素分析によりイオウ元素が含まれており、ガラス転移温度 T_g が上昇し、圧縮成形が可能であった。結果を第1表に示した。

比較例2～8

実施例1で用いたのと同じポリアリールエーテルケトン8.0gを攪拌下に80℃で98%硫酸10.0gに溶解させた（完全に溶解させるのに約1時間要した）。その後、80℃で更に0時間（比較例2）および8時間（比較例8）それぞれ攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、析出したポリマーを分離・回収したあと乾燥した。比較例8の場合、反応混合物を水に注いだときに析出するポリマーは非常に含水しており、分離・回収することができなかった。結果を第1表に示した。

第 1 表

例	スルホン化処理の時間	η_{sp}/C (dl/g)	T_g (℃)	重量減少率 (%)	スルホン化率	400℃での 圧縮成形
比較例1	なし	1.86	144	0.1	0.0	可
実施例1	8分	1.85	148	0.2	0.1	可
・ 2	30分	1.85	154	0.5	0.1	可
・ 8	1時間	1.85	158	0.8	0.1	可
比較例2	1時間	1.29	154	3.3	0.8	可(但し、成形品はろい)
・ 8	9時間					(生成ポリマーを分離・回収できず)

比較例4

実施例1で用いたのと同じポリアリールエーテルケトンの濃度0.1g/dlの98%硫酸溶液について、25℃における η_{sp}/C の経時変化を求めた。その結果、経時と共にスルホン化は進行するであろうが（特開昭55-86296号公報および特開昭57-25828号公報参照）、スルホン化が進行すれば高分子電解質の例からも明らかなように η_{sp}/C は上昇する（はずである）にもかかわらず、第2表に示した通り η_{sp}/C が低下していることからポリマー主鎖の切断（分子量低下）も起こっていると考えられる。

第 2 表

時間(時間)	η_{sp}/C
0	1.86
8	1.85
10	1.82
18	1.28
48	1.26
104	1.18

実施例4～5、比較例5

平均直径220 μ mの粒子からなる粉末であって η_{sp}/C が1.24、 T_g が156℃であり式 $[-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-]$ なる繰返し構造単位を有するポリアリールエーテルケトンと、実施例1と同様にして28℃で0分（比較例5）、30分（実施例4）および1時間（実施例5）それぞれ接触させてスルホン化した。実施例1と同様の後処理をしてスルホン化ポリアリールエーテルケトンを得た。結果を第3表に示した。

第 3 表

例	スルホン化処理の時間	η_{sp}/C (dl/g)	T_g (℃)	スルホン化率	400℃での 圧縮成形
比較例5	なし	1.24	156	0.0	可
実施例4	30分	1.22	159	0.1	可
・ 5	1時間	1.21	165	0.2	可

実施例 6

50%発煙硫酸の代りにクロルスルホン酸を用いたこと以外は実施例1と同じにして、27℃で8分間スルホン化処理した。得られたスルホン化ポリアリールエーテルケトンの η_{sp}/C は1.85、T_gは150℃であり、400℃で圧縮成形した成形品の表面の蛍光X線分析はSに基づくスペクトルを示した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.